

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月 8日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-032349

出 願 人

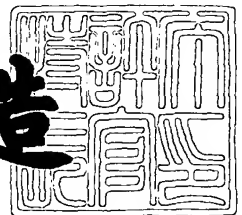
Applicant(s):

宇部興産株式会社

2001年12月21日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3110084

【書類名】 特許願

【整理番号】 IWP010213B

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 18/06  
C08G 18/42

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式会社 宇部研究所内

【氏名】 田中 秀穂

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式会社 宇部研究所内

【氏名】 国村 勝

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 柏木 公一

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 金子 孝芳

【特許出願人】

【識別番号】 000000206

【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012254

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

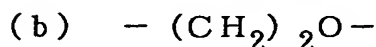
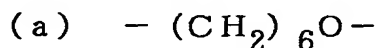
【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性ポリウレタン

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液状ポリエーテルカーボネートジオール、ジイソシアネート、及び鎖延長剤を反応させて得られる熱可塑性ポリウレタンであって、

液状ポリエーテルカーボネートジオールが、構造単位 (a) と構造単位 (b) 及び／又は (c) とを含んでなるポリエーテルジオール (但し、構造単位 (b) の平均モル数 (n) 及び構造単位 (c) の平均モル数 (m) は、構造単位 (a) 1 モルに対して、それぞれ、 $0 \leq n \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 5$ 、 $1 < n + m \leq 5$  を同時に満たす数値である。) と、カーボネート化合物を反応させて得られる液状ポリエーテルカーボネートジオールであることを特徴とする熱可塑性ポリウレタン。



【請求項2】 ポリエーテルジオールが、1, 6-ヘキサジオールにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを付加反応させて得られるポリエーテルジオールである、請求項1記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項3】 ポリエーテルジオールの数平均分子量が150～450である、請求項1又2記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項4】 液状ポリエーテルカーボネートジオールの数平均分子量が500～5000である、請求項1～3のいずれか記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項5】 液状ポリエーテルカーボネートジオールが、前記構造単位 (a) と前記構造単位 (b) とを含んでなるポリエーテルジオール (但し、構造単位 (b) の平均モル数 (n) は、構造単位 (a) 1 モルに対して  $1 < n \leq 5$  を満たす数値である。) と、カーボネート化合物を反応させて得られる液状ポリエーテルカーボネートジオールである、請求項1記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項6】 ポリエーテルジオールの数平均分子量が150～450である、請求項5記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項7】 液状ポリエーテルカーボネートジオールの数平均分子量が50

0～5000である、請求項5又は6記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項8】 鎖延長剤が、1，4－ブタンジオール、2－エタノールアミン、又は1，2－プロピレンジアミンである、請求項1～7のいずれか記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項9】 ジイソシアネートが4，4’－ジフェニルメタンジイソシアネートである、請求項1～7のいずれか記載の熱可塑性ポリウレタン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリエーテルカーボネートジオール、ジイソシアネート、及び鎖延長剤を反応させて得られる熱可塑性ポリウレタンに関する。熱可塑性ポリウレタンは、熱可塑性エラストマー、弾性繊維、人工皮革などとして使用することができる。

【0002】

【従来の技術】

熱可塑性ポリウレタンは、ポリオール、ジイソシアネート、及び鎖延長剤を反応させて得られるもので、いわゆる硬質セグメント部分と軟質セグメント部分を分子内に有するブロックポリマー構造の線状ポリウレタンである。

【0003】

前記ポリオールとしては、従来、ポリエーテルジオールやポリエステルジオールが主体であったが、最近では、耐熱性、耐加水分解性、耐候性などに優れた熱可塑性ポリウレタンが得られることから、ポリカーボネートジオールが注目されてきている。しかし、反面、ポリカーボネート系の熱可塑性ポリウレタンは剛性が高く、従来の樹脂（特にポリエーテル系）に比べて柔軟性に欠け、また、伸びが小さいことが指摘されていた。また、ガラス転移温度が高く、低温特性に劣ることも問題であった。このため、ポリオールとして、エーテル基を分子内に挿入したポリカーボネートジオール（即ち、ポリエーテルカーボネートジオール）が問題解決に当たって提案されている。

【0004】

ポリエーテルカーボネートジオールのジオール成分としては、例えば、ポリカーボネート連鎖を主体とするジオール（特に 1, 6-ヘキサンジオールポリカーボネートグリコール）とエチレンオキシド構造単位を含む混合ジオールであるか、或いは同一分子中にポリカーボネート連鎖とエチレンオキシド構造単位を主成分として有するブロック共重合体であるかいずれかの高分子ジオール（特開昭 5 9-6 6 5 7 7 号公報）や、

## 【 0 0 0 5 】

1, 6-ヘキサンジオールをエーテル化して得られるポリエーテルジオール（特開昭 6 3-3 0 5 1 2 7 号公報）、ポリエーテルポリオール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等）と多価アルコール（エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等）の混合物（特開平 2-2 5 5 8 2 2 号公報）などが使用されている。

## 【 0 0 0 6 】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、いずれの方法によっても、低温特性、柔軟性、及び伸縮性（伸長性、変形回復性）に優れた熱可塑性ポリウレタンを得ることは困難である。

本発明は、前記のような従来技術が有する問題を解決できる、即ち、低温特性に優れていると共に、柔軟性や伸縮性（伸長性、変形回復性）も良好な熱可塑性ポリウレタンを提供することを課題とする。

## 【 0 0 0 7 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、液状ポリエーテルカーボネートジオール、ジイソシアネート、及び鎖延長剤を反応させて得られる熱可塑性ポリウレタンであって、

液状ポリエーテルカーボネートジオールが、構造単位 (a) と構造単位 (b) 及び／又は (c) とを含んでなるポリエーテルジオール（但し、構造単位 (b) の平均モル数 (n) 及び構造単位 (c) の平均モル数 (m) は、構造単位 (a) 1 モルに対して、それぞれ、 $0 \leq n \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 5$ 、 $1 < n + m \leq 5$  を同時に

満たす数値である。)と、カーボネート化合物を反応させて得られる液状ポリエーテルカーボネートジオールであることを特徴とする熱可塑性ポリウレタンにより達成される。

## 【0008】

- (a)  $-(\text{CH}_2)_6\text{O}-$   
 (b)  $-(\text{CH}_2)_2\text{O}-$   
 (c)  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$

## 【0009】

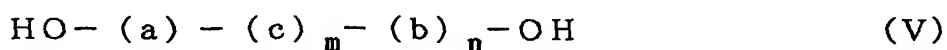
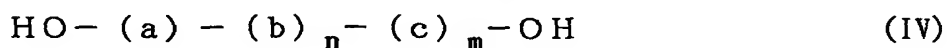
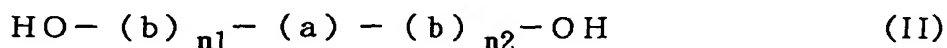
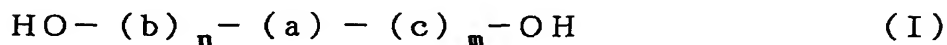
## 【発明の実施の形態】

本発明で使用される液状ポリカーボネートジオールは、前記のように、構造単位(a)と構造単位(b)及び/又は(c)とを含んでなるポリエーテルジオール(但し、n、mは、それぞれ、構造単位(a)1モルに対する、構造単位(b)、(c)の平均モル数を表し、 $0 \leq n \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 5$ 、 $1 < n + m \leq 5$ を同時に満たす数値である。)と、カーボネート化合物を反応させて得られるものである。なお、「液状」とは常温で流動性を有する状態をいう。

## 【0010】

前記ポリエーテルジオールとしては、例えば、構造単位(a)と構造単位(b)又は(c)とを含んでなるものとして、一般式(I)～(VII)で表されるものなどが挙げられる。また、構造単位(a)と構造単位(b)及び(c)とを含んでなるものとして、これら一般式において構造単位(b)又は(c)の部分に、構造単位(b)及び(c)を含むものなどが挙げられる。

## 【0011】



(式中、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $n$ 、 $m$ は前記と同様で、 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $m_1$ 、 $m_2$ は、 $n = n_1 + n_2$ 、 $m = m_1 + m_2$ を満たす数値である。)

## 【0012】

このようなポリエーテルジオールは公知の方法(例えば、1, 6-ヘキサンジオールにエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを付加反応させる方法)により製造できるが、市販品を使用することもできる。この製造方法としては、例えば、特開平10-36499号公報や特開平10-204171号公報に記載の方法が挙げられる。即ち、1, 6-ヘキサンジオールと塩基性アルカリ金属化合物触媒(アルカリ金属水酸化物等)を入れた反応器に、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを連続的に送入しながら、80~150℃、0.5~5 kg/cm<sup>2</sup>(49~490 kPa)で、所定の( $n$ 、 $m$ に対応する)分子量が得られるまで反応させ、次いで、中和、脱水、乾燥、濾過などの後処理を行って製造することができる。この後処理は、場合により、水洗、乾燥のみでもよく、触媒除去のために吸着や蒸留を組合わせて行っても差し支えない。

## 【0013】

また、前記ポリエーテルジオールは、1, 6-ヘキサンジオールの一部(50モル%以下)が単独又は複数の他のジオールで置換されていてもよい。このようなジオールとしては、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等の脂肪族ジオールが挙げられる。

## 【0014】

前記ポリエーテルジオールの数平均分子量は150~450、更には170~410であることが好ましい。また、前記ポリエーテルジオールの中では、構造単位( $a$ )と構造単位( $b$ )とを含んでなる(構造単位( $c$ )を含有しない; $m = 0$ 、 $1 < n \leq 5$ である)ポリエーテルジオール(例えば、前記一般式(II)又は(VI)で表されるもの)が更に好ましい。即ち、前記ポリエーテルジオールと



しては、構造単位 (a) と構造単位 (b) とを含んでなる (構造単位 (c) を含  
有しない ;  $m=0$ 、 $1 < n \leq 5$  である) ポリエーテルジオール (例えば、前記一  
般式 (II) 又は (VI) で表されるもの) で、数平均分子量が 150~450、更  
には 170~410 であるものが特に好ましい。

## 【0015】

前記カーボネート化合物としては、ジアルキルカーボネート、ジアリールカー  
ボネート、アルキレンカーボネート、アルキルアリールカーボネートなどの脂肪  
族又は芳香族のカーボネート (炭酸エステル) が挙げられる。具体的には、ジメ  
チルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ- $n$ -ブチルカーボネート、ジイ  
ソブチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート  
、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどが挙げられる。

## 【0016】

ポリエーテルジオールとカーボネート化合物の反応は、ポリカーボネートジ  
オールを製造する公知の方法に従って行うことができる。即ち、前記のポリエーテ  
ルジオールとカーボネート化合物を、エステル交換触媒の存在下、副生する脂肪  
族又は芳香族アルコールを連続的に系外に抜き出しながらエステル交換反応させ  
ることにより、本発明で使用される液状ポリエーテルカーボネートジオールを製  
造することができる。

## 【0017】

このとき、ポリエーテルジオールの使用量は、目的物を生成させることができ  
るなら特に制限されないが、得られる液状ポリエーテルカーボネートジオール分  
子主鎖の両末端が実質的に水酸基となるように、カーボネート化合物に対して 0  
．8~3．0 倍モル、更には 0．85~2．0 倍モル、特に 0．9~1．5 倍モ  
ルであることが好ましい。また、エステル交換触媒の使用量は、ポリエーテルジ  
オールに対して重量基準で 1~5000 ppm、更には 10~1000 ppm で  
あることが好ましい。なお、カーボネート化合物は単独又は複数で使用する。

## 【0018】

前記エステル交換反応の条件は、目的物を生成させることができるなら特に制  
限されないが、目的物を効率よく生成させることができるように、常圧下に 11

0～200℃で1～24時間程度、次いで減圧下に110～240℃（特に140～240℃）で0.1～20時間程度反応させ、更に同温度で徐々に真空度を高めながら最終的に20mmHg以下となる減圧下で0.1～20時間程度反応させることが好ましい。また、副生アルコールを抜き出すためには、反応器に蒸留塔を設けることが好ましく、更に不活性ガス（窒素、ヘリウム、アルゴン等）流通下で反応させてもよい。

## 【0019】

なお、エステル交換触媒は前記エステル交換反応を触媒する化合物であれば特に制限されない。例えば、四塩化チタン、テトラアルコキシチタン（テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン等）などのチタン化合物や、金属スズ、水酸化スズ、塩化スズ、ジブチルチンラウレート、ジブチルチンオキシド、ブチルチントリス（エチルヘキサノエート）などのスズ化合物が好ましく挙げられる。これらの中では、テトラアルコキシチタン（テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン等）、ジブチルチンラウレート、ジブチルチンオキシド、ブチルチントリス（エチルヘキサノエート）が好ましいが、中でもテトラアルコキシチタン（テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン等）が特に好ましい。

## 【0020】

本発明で使用される液状ポリエーテルカーボネートジオールは、数平均分子量が500～5000、更には500～3000程度であるものが好ましい。このため、反応生成物の水酸基価（分子量）が目標範囲から外れる場合、即ち、分子量が小さい場合は減圧下で更にポリエーテルジオールを留出させながら反応させ、分子量が大きい場合はポリエーテルジオールを添加して更にエステル交換反応させるなど、公知の方法によって分子量を調整することが好ましい。また、必要であれば、分子量調整後、液状ポリエーテルカーボネートジオール中に残存するエステル交換触媒をリン系化合物（リン酸、リン酸ブチル、リン酸ジブチル等）で不活性化しておくことが好ましい。

## 【0021】

以上のようにして、本発明で使用される液状ポリエーテルカーボネートジオー

ルを得ることができる。この液状ポリエーテルカーボネートジオールの数平均分子量は500～5000、更には500～3000であることが好ましい。また、本発明で使用する液状ポリエーテルカーボネートジオールの中では、構造単位(a)と構造単位(b)とを含んでなる(構造単位(c)を含有しない； $m=0$ 、 $1<n\leq 5$ である)ポリエーテルジオールと、カーボネート化合物を反応させて得られる液状ポリエーテルカーボネートジオールが更に好ましい。即ち、本発明では、構造単位(a)と構造単位(b)とを含んでなる(構造単位(c)を含有しない； $m=0$ 、 $1<n\leq 5$ である)ポリエーテルジオールと、カーボネート化合物を反応させて得られる液状ポリエーテルカーボネートジオールで、数平均分子量が500～5000、更には500～3000であるものが特に好ましい。なお、ポリエーテルジオールには、前記のように好適な数平均分子量のものがそれぞれ使用される。

## 【0022】

本発明の熱可塑性ポリウレタンは、前記液状ポリエーテルカーボネートジオール、ジイソシアネート、及び鎖延長剤を反応させて(ポリウレタン化反応によって)得られるものである。

## 【0023】

本発明で使用するジイソシアネートとしては、脂肪族(脂環族を含む)又は芳香族の各種ジイソシアネートが挙げられる。

脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、1, 3-トリメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 9-ノナメチレンジイソシアネート、1, 10-デカメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジエチルエーテルジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート-ビウレット体等が挙げられる。

## 【0024】

また、芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、p-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、3, 3'-メチレンジトリレン-4, 4'-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト、トリフェニルメタントリイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリイソシアネートフェニルチオホスフェート等が挙げられる。

【0025】

ジイソシアネートの中では、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが好ましいが、中でも4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが最も好ましい。ジイソシソシアネートは単独で使用しても複数で使用してもよい。

【0026】

本発明で使用される鎖延長剤としては、イソシアネート基と反応する水素原子を少なくとも2個有する低分子化合物が挙げられる。

このような化合物には、ポリオール、ポリアミン等があり、具体的には、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3-ジメチロールヘプタン、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール1, 4-ジヒドロキシエチルシクロヘキサン等の脂肪族ジオール（脂環族を含む）や、

【0027】

エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ピペラジン、メタ（又はパラ）キシリレンジアミン等の脂肪族又は芳香族ジアミンが

挙げられる。

【0028】

更に、2-エタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジプロパノールアミン等の脂肪族又は芳香族アミノアルコールや、ヒドロキシエチルスルファミド、ヒドロキシエチルアミノエチルスルファミド等のヒドロキシアルキルスルファミドや、尿素、水なども鎖延長剤として挙げられる。これら鎖延長剤の中では、1, 4-ブタンジオール、2-エタノールアミン、1, 2-プロピレンジアミンが特に好ましい。鎖延長剤は単独でも複数でも使用できる。

【0029】

また、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールは、その一部が、脂肪族ジオール（脂環族を含む）とカーボネート化合物から製造される脂肪族ポリカーボネートジオールで置換されていてもよい。脂肪族ポリカーボネートジオールは単独でも複数でも使用でき、その使用量は、液状ポリエーテルカーボネートジオールと脂肪族ポリカーボネートジオールの合計量の50重量%以下である。

【0030】

前記脂肪族ジオール（脂環族を含む）としては、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。これら脂肪族ジオールと反応させるカーボネート化合物には、前記と同様のものが挙げられる。

【0031】

ポリウレタン化反応は無溶剤下で行うことができ、また、イソシアネート基に対して不活性な溶剤の存在下でも行うことができる。

無溶剤下の反応の場合、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールと鎖延長剤を混合し、これにジイソシアネートを混合して全量を一度に反応させるか、或いは、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールとジイソシアネートを反応させてイソシアネート基を有するプレポリマーを得た後、これに鎖延長剤を混合・

反応させるか、或いは、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールと鎖延長剤を混合し、これにジイソシアネートの一部を混合・反応させて水酸基を有するプレポリマーを得た後、更に残余のジイソシアネートを混合・反応させることによって、ポリウレタン化反応を行うことができる。無溶剤下の場合の好ましい反応温度は、80～150℃である。プレポリマーを経由する場合、低分子量のプレポリマーが得られるので、加熱して高分子量のものとする。

## 【 0 0 3 2 】

溶剤存在下の反応の場合、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールを溶剤に溶解し、更に鎖延長剤を混合した後、これにジイソシアネートを混合して全量を一度に反応させるか、或いは、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールを溶剤に溶解し、これにジイソシアネートを混合・反応させてイソシアネート基を有するプレポリマーを得た後、これに鎖延長剤を混合・反応させるか、或いは、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールを溶剤に溶解し、これに鎖延長剤とジイソシアネートの一部を混合・反応させて水酸基を有するプレポリマーを得た後、更に残余のジイソシアネートを混合・反応させることによって、ポリウレタン化反応を行うことができる。溶剤存在下の場合の好ましい反応温度は、20～100℃である。溶剤としては、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが代表的なものである。

## 【 0 0 3 3 】

ポリウレタン化反応において、液状ポリエーテルカーボネートジオールと鎖延長剤の使用割合は、一般的には、前者1モルに対して後者が0.1～10モルの範囲であることが好ましい。これらの使用量は目的とする熱可塑性ポリウレタンの物性により適宜決定される。また、ジイソシアネートの使用量は、液状ポリエーテルカーボネートジオールと鎖延長剤の合計量とほぼ等モルであることが好ましい。具体的には、液状ポリエーテルカーボネートジオール及び鎖延長剤に含まれる活性水素の合計量：イソシアネート基が、当量比で1：0.8～1：1.2、更には1：0.95～1：1.05になるようにジイソシアネートを使用することが好ましい。

なお、ポリウレタン化反応においては、反応促進のため、公知のアミン系又はスズ系の触媒を使用してもよい。

## 【0034】

このようにして得られる本発明の熱可塑性ポリウレタンは、分子末端が水酸基又はイソシアネート基のどちらでもよい。そして、本発明の熱可塑性ポリウレタンは、イソシアネート基と反応する水素原子を少なくとも2個有する化合物、或いはイソシアネート基を少なくとも2個有する化合物と更に反応させることによって、高分子量化又は網状化することができる。また、ウレタン結合及び／又はウレア結合を有する化合物、或いはイソシアネート基と反応する水素原子を少なくとも3個有する化合物と反応させることによって、架橋構造を導入することもできる。更に、本発明の熱可塑性ポリウレタンには、本発明の効果を損なわない範囲で公知の各種添加剤を添加・混合しても差し支えない。

## 【0035】

## 【実施例】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、ポリエーテルジオール及び液状ポリエーテルカーボネートジオールの物性は、下記の方法によって測定した。

## 【0036】

1. 水酸基価 (OH価 (mg KOH/g)) : JIS-K1557に準拠して分析し、次式により算出した。但し、式中、Sは試料採取量 (g)、Aは試料の滴定に要した0.5N水酸化ナトリウム溶液の量 (ml)、Bは空試験に要した0.5N水酸化ナトリウム溶液の量 (ml)、fは0.5N水酸化ナトリウム溶液のファクターを表す。

$$\text{OH価 (mg KOH/g)} = 28.05 (B - A) f / S$$

## 【0037】

2. 数平均分子量 (Mn) : 次式により算出した。

$$Mn = 112200 / \text{OH価}$$

## 【0038】

3. 平均付加モル数 (n, m) : 次式により、エチレンオキシドの平均付加モル

数  $n$  及びプロピレンオキシドの平均付加モル数  $m$  を算出した。但し、式中、 $M_n$  は数平均分子量を表す。

$$M_n = 44n + 58m + 118$$

【0039】

4. 酸価 ( $\text{mg KOH/g}$ ) : 次式により算出した。但し、式中、 $S'$  は試料採取量 ( $\text{g}$ )、 $C$  は試料の滴定に要した  $0.1 \text{ N}$  水酸化ナトリウム溶液の量 ( $\text{ml}$ )、 $D$  は空試験に要した  $0.1 \text{ N}$  水酸化ナトリウム溶液の量 ( $\text{ml}$ )、 $f'$  は  $0.1 \text{ N}$  水酸化ナトリウム溶液のファクターを表す。

$$\text{酸価} (\text{mg KOH/g}) = 5.61 (C - D) f' / S'$$

【0040】

5. ガラス転移温度 ( $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ )) : 示差走査熱量計 (島津製作所製; DSC-50) を用いて、窒素ガス雰囲気中、昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  の条件で測定した。

6. 粘度 ( $\text{Pa} \cdot \text{sec}$ ) : E型回転粘度計 (東京計器製) を用いて  $75^{\circ}\text{C}$  で測定した。

【0041】

また、熱可塑性ポリウレタンの物性は下記の方法によって測定した。

1. 引張特性: JIS-K7311 に従い、引張試験機 (オリエンテック製; テンシロン UCT-5T) を用いて、 $23^{\circ}\text{C}$ 、 $50\% \text{ RH}$  において測定し、初期弾性率、引張応力 ( $100\%$ 、 $200\%$ 、 $300\%$  伸びでの値)、引張強さ、及び破断伸びを求めた。

【0042】

2. ガラス転移温度 ( $T_g$ ) : 動的粘弾性測定装置 (レオメトリクス製; RSA II) を用い、周波数  $1 \text{ Hz}$ 、歪み量  $0.05\%$ 、 $-100 \sim 200^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で引張モードにより動的弾性を測定した。損失弾性率のピーク温度を求め、 $T_g$  とした。

【0043】

3. 永久伸び: JIS-K7311 に従い、引張試験機 (オリエンテック製; テンシロン UCT-5T) を用いて、 $23^{\circ}\text{C}$ 、 $50\% \text{ RH}$  において、試験片を破断伸びの  $1/2$  に伸長させて  $10$  分間保持した。次に、跳ね返させることなく急激



に収縮させた後（リターン速度500mm/分）、試験片をチャックから取り外して10分間放置し、標線間の長さL（但し、伸長前の長さを $L_0$ とする）を測定して次式から算出した。ここでは、 $L_0$ を20mmとした。

$$\text{永久伸び (\%)} = (L - L_0) \times 100 / L_0$$

【0044】

4. ヒステリシス損失率：引張試験機（オリエンテック製；テンシロンUCT-5T）を用いて、23℃、50%RHにおいて、5mm×100mmの短冊型試験片をチャック間距離40mmとして引張速度10mm/分で150%まで伸長させ、直ちに同速度で収縮させて測定し、次式から算出した。

$$\text{ヒステリシス損失率 (\%)} = (\text{伸長～収縮曲線によって囲まれた部分の面積}) \times 100 / (\text{最初の応力～歪み曲線によって囲まれた部分の面積})$$

【0045】

#### 実施例1

##### 〔ポリエーテルジオールの製造〕

ポリエーテルジオール（ライオン（株）製；1, 6-ヘキサジオール1モルに対して平均2.03モルのエチレンオキシドを付加させたもの）を3.5～2.0mmHgの減圧下で蒸留して、148～195℃の留出分をポリエーテルジオール（I）として得た。ポリエーテルジオール（I）の物性を表1に示す。

【0046】

##### 〔液状ポリエーテルカーボネートジオールの製造〕

攪拌機、温度計、蒸留塔（分留管、還流ヘッド、コンデンサーを塔頂部に備える）を設置した内容積1L（リットル）のガラス製反応器に、前記ポリエーテルジオール（I）2.30モル、ジメチルカーボネート（宇部興産（株）製）2.06モル、及びテトラ-n-ブトキシチタン（触媒）0.507ミリモルを仕込み、還流下、170℃で2時間保持した。次いで、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、6.5時間かけて190℃まで徐々に昇温し、その後、温度を190℃に保ったまま、100mmHgで3時間かけてメタノールとジメチルカーボネートの混合物を留出させた。引き続き、5.2～0.7mmHgで9時間かけてポリエーテルジオールを留出させながら反応させて、水酸

基価 49.8 mg KOH/g の液状ポリエーテルカーボネートジオールを得た。

## 【0047】

このポリエーテルカーボネートジオールにポリエーテルジオール (I) 0.024 モルを加え、200 mmHg、185℃で2時間攪拌して分子量調整した。得られた液状ポリエーテルカーボネートジオールは、更に、前記触媒と等モルのリン酸ジブチルを加え、100 mmHg、130℃で2時間攪拌して触媒を不活性化させた。最終的に得られた液状ポリエーテルカーボネートジオール (A) の物性を表2に示す。

## 【0048】

〔熱可塑性ポリウレタンの製造〕

攪拌機、温度計、冷却管を装着した内容積 1 L のガラス製反応器中で、液状ポリエーテルカーボネートジオール (A) 60 g (0.0295 モル) と 1, 4-ブタンジオール 5.33 g (0.0592 モル) をジメチルホルムアミド 204 g に 60℃ で完全に溶解させた。

## 【0049】

次に、この溶液約 1 g を注射器で抜き出して、カールフィッシャー水分測定装置で水分含有量を測定し、液状ポリエーテルカーボネートジオール、1, 4-ブタンジオール、及び水分のモル数の合計量に等しくなるように、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 24.37 g (0.0974 モル; NCO/OH (モル比) = 1.01) を該溶液に加えた。続いて、温度を 80℃ に設定して、加熱・反応を開始した。反応の進行と共に溶液粘度が上昇するので、E 型粘度計を用いて 1 時間毎に粘度を測定し、粘度上昇がほぼ見られなくなった 9 時間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は 40℃ において 43.0 Pa・sec であった。

## 【0050】

得られた溶液 (熱可塑性ポリウレタン溶液) を 60℃ に加熱した後、離型性のあるガラス版にキャストし、70℃ で 1 時間、次いで 120℃ で 2 時間熱処理して約 200 μm のフィルムを得た。このフィルムの物性を表3に示す。

## 【0051】

## 実施例 2

## 〔ポリエーテルジオールの製造〕

ポリエーテルジオール（ライオン（株）製；1，6－ヘキサンジオール1モルに対して平均2．07モルのプロピレンオキシドを付加させたもの）を5．0～0．5mmHgの減圧下で蒸留して、170～175℃の留出分をポリエーテルジオール（IV）として得た。ポリエーテルジオール（IV）の物性を表1に示す。

## 【0052】

## 〔液状ポリエーテルカーボネートジオールの製造〕

実施例1と同様の反応器に、前記ポリエーテルジオール（IV）2．00モル、ジメチルカーボネート（宇部興産（株）製）2．06モル、及びテトラ－n－ブトキシチタン（触媒）0．259ミリモルを仕込み、還流下、160℃で3時間保持した。次いで、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、13時間かけて190℃まで徐々に昇温し（途中10時間の時点で触媒0．259ミリモルを追加し）、その後、温度を190℃に保ったまま、100mmHgで3時間かけてメタノールとジメチルカーボネートの混合物を留出させた。引き続き、4．4～3．7mmHgで11時間かけてポリエーテルジオールを留出させながら反応させて、水酸基価56．6mgKOH/gの液状ポリエーテルカーボネートジオールを得た。

## 【0053】

得られた液状ポリエーテルカーボネートジオールは、実施例1と同様に触媒を不活性化させた。最終的に得られた液状ポリエーテルカーボネートジオール（B）の物性を表2に示す。

## 【0054】

## 〔熱可塑性ポリウレタンの製造〕

実施例1と同様の反応器中で、液状ポリエーテルカーボネートジオール（B）60g（0．0297モル）、1，4－ブタンジオール5．35g（0．0594モル）、テトラ－n－ブチルチタネート0．017g（280ppm）をジメチルホルムアミド204gに60℃で完全に溶解させた。

## 【0055】

次に、実施例 1 と同様に、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート 25.43 g (0.1016 モル;  $\text{NCO/OH}$  (モル比) = 1.06) を該溶液に加えた。続いて、実施例 1 と同様に反応を行って、粘度上昇がほぼ見られなくなった 7 時間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は 40℃において 4.4 Pa·sec であった。そして、実施例 1 と同様に、熱可塑性ポリウレタンフィルムの物性を測定した。結果を表 3 に示す。

## 【0056】

## 比較例 1

## 〔液状ポリエーテルカーボネートジオールの製造〕

実施例 1 と同様の内容積 2 L のガラス製反応器に、ジエチレングリコール 0.85 モル、ジメチルカーボネート（宇部興産（株）製）0.81 モル、及びジエチレングリコールに対して 100 ppm（重量基準）のテトラ-n-ブトキシチタン（触媒）を仕込み、還流下、130℃で 3 時間保持した。次いで、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、5 時間かけて 190℃まで徐々に昇温し、その後、温度を 190℃に保ったまま、20 mmHg で 2 時間かけてメタノールとジメチルカーボネートの混合物を留出させた。なお、20 mmHg までは 4 時間かけて減圧した。

## 【0057】

得られた液状ポリエーテルカーボネートジオールは、前記触媒と等モルのリン酸ジブチルを加え、110℃で 2 時間攪拌して触媒を不活性化させた。最終的に得られた液状ポリエーテルカーボネートジオール（C）の物性を表 2 に示す。

## 【0058】

## 〔熱可塑性ポリウレタンの製造〕

実施例 1 と同様の反応器中で、液状ポリエーテルカーボネートジオール（C）60 g (0.0297 モル) と 1, 4 - ブタンジオール 4.79 g (0.0532 モル) をジメチルホルムアミド 198 g に 60℃で完全に溶解させた。

## 【0059】

次に、実施例 1 と同様に、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート 21.42 g (0.0857 モル;  $\text{NCO/OH}$  (モル比) = 1.015) を該

溶液に加えた。続いて、実施例 1 と同様に反応を行って、粘度上昇がほぼ見られなくなった 7 時間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は 4 0℃において 2. 9 2 Pa · sec であった。そして、実施例 1 と同様にして熱可塑性ポリウレタンフィルム の物性を測定した。結果を表 3 に示す。

## 【 0 0 6 0 】

## 比較例 2

〔液状ポリエーテルカーボネートジオールの製造〕

ジエチレングリコールをトリエチレングリコール 0. 8 5 モルに代えたほかは、比較例 1 と同様にして液状ポリエーテルカーボネートジオールを得た。最終的に得られた液状ポリエーテルカーボネートジオール (D) の物性を表 2 に示す。

## 【 0 0 6 1 】

〔熱可塑性ポリウレタンの製造〕

実施例 1 と同様の反応器中で、液状ポリエーテルカーボネートジオール (D) 6 0 g (0. 0 2 8 9 モル) と 1, 4 - ブタンジオール 5. 2 0 g (0. 0 5 7 8 モル) をジメチルホルムアミド 2 0 6 g に 6 0℃で完全に溶解させた。

## 【 0 0 6 2 】

次に、実施例 1 と同様にして、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート 2 3. 2 7 g (0. 0 9 3 1 モル; NCO / OH (モル比) = 1. 0 1 5) を該溶液に加えた。続いて、実施例 1 と同様に反応を行って、粘度上昇がほぼ見られなくなった 7 時間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は 4 0℃において 3. 6 0 Pa · sec であった。そして、実施例 1 と同様にして熱可塑性ポリウレタンフィルム の物性を測定した。結果を表 3 に示す。

## 【 0 0 6 3 】

## 実施例 3

〔熱可塑性ポリウレタンの製造〕

実施例 1 と同様の反応器中で、液状ポリエーテルカーボネートジオール (A) 5 0 g (0. 0 2 4 6 モル) と 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート 1 2. 3 g (0. 0 4 9 1 モル) をジメチルホルムアミド 1 4 7 g に 6 0℃で完全に溶解させ、8 0℃で 2 時間反応させた。次に、この溶液に 2 - エタノールア

ミン 3 g (0.0492 モル) とジメチルホルムアミド 20 g を加え、室温で 1 時間反応させて両末端に水酸基を有するプレポリマーを得た。

## 【0064】

次に、実施例 1 と同様に水分含有量を測定し、プレポリマー及び水分のモル数の合計量に等しくなるように、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 7.65 g (0.0306 モル;  $\text{NCO/OH}$  (モル比) = 0.98) を該溶液に加えた。室温で 40 分放置した後、実施例 1 と同様に反応を行って、粘度上昇がほぼ見られなくなった 6 時間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は 40℃において 65.7 Pa·sec であった。そして、実施例 1 と同様にして熱可塑性ポリウレタンフィルムの物性を測定した。結果を表 3 に示す。

## 【0065】

## 実施例 4

## 〔ポリエーテルジオールの製造〕

ポリエーテルジオール (ライオン (株) 製; 1, 6-ヘキサンジオール 1 モルに対して平均 1.04 モルのエチレンオキシドを付加させたもの) を 4.0~0.5 mmHg の減圧下で蒸留して、150~185℃の留出分をポリエーテルジオール (II) として得た。ポリエーテルジオール (II) の物性を表 1 に示す。

## 【0066】

## 〔液状ポリエーテルカーボネートジオールの製造〕

実施例 1 と同様の反応器に、前記ポリエーテルジオール (II) 2.30 モル、ジメチルカーボネート (宇部興産 (株) 製) 2.51 モル、及びテトラ-*n*-ブトキシチタン (触媒) 0.232 ミリモルを仕込み、還流下、160℃で 2 時間保持した。次いで、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、6.5 時間かけて 190℃まで徐々に昇温し、その後、温度を 190℃に保ったまま、300 mmHg で 0.5 時間、更に 100 mmHg で 3 時間かけてメタノールとジメチルカーボネートの混合物を留出させた。引き続き、1.9~0.2 mmHg で 4.5 時間かけてポリエーテルジオールを留出させながら反応させて、水酸基価 47.2 mg KOH/g の液状ポリエーテルカーボネートジオールを得た。

## 【 0 0 6 7 】

このポリエーテルカーボネートジオールにポリエーテルジオール (II) 0. 0 2 3 モルを加えて、実施例 1 と同様に分子量調整した。得られた液状ポリエーテルカーボネートジオールは、更に、実施例 1 と同様に触媒を不活性化させた。最終的に得られた液状ポリエーテルカーボネートジオール (E) の物性を表 2 に示す。

## 【 0 0 6 8 】

## 〔熱可塑性ポリウレタンの製造〕

実施例 1 と同様の反応器中で、液状ポリエーテルカーボネートジオール (E) 5 0 g (0. 0 2 5 1 モル) と 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート 1 2. 3 g (0. 0 4 9 1 モル) をジメチルホルムアミド 1 4 8 g に 6 0 °C で完全に溶解させ、8 0 °C で 2 時間反応させた。次に、この溶液に 2 - エタノールアミン 3. 0 8 g (0. 0 5 0 3 モル) とジメチルホルムアミド 2 0 g を加え、室温で 1. 4 5 時間反応させて両末端に水酸基を有するプレポリマーを得た。

## 【 0 0 6 9 】

次に、実施例 3 と同様にして、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート 7. 7 4 g (0. 0 3 1 0 モル; NCO/OH (モル比) = 0. 9 8) を該溶液に加えた。室温で 2 0 分放置した後、実施例 1 と同様に反応を行って、粘度上昇がほぼ見られなくなった 7 時間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は 4 0 °C において 5 3. 3 Pa · sec であった。そして、実施例 1 と同様にして熱可塑性ポリウレタンフィルムの物性を測定した。結果を表 3 に示す。

## 【 0 0 7 0 】

## 実施例 5

## 〔ポリエーテルジオールの製造〕

ポリエーテルジオール (ライオン (株) 製; 1, 6 - ヘキサンジオール 1 モルに対して平均 3. 0 2 モルのエチレンオキシドを付加させたもの) を 5. 0 ~ 0. 2 mmHg の減圧下で蒸留して、1 5 5 ~ 1 9 6 °C の留出分をポリエーテルジオール (III) として得た。ポリエーテルジオール (III) の物性を表 1 に示す。

## 【 0 0 7 1 】

## 〔液状ポリエーテルカーボネートジオールの製造〕

実施例 1 と同様の反応器に、前記ポリエーテルジオール (III) 1. 4 0 モル、ジメチルカーボネート (宇部興産 (株) 製) 1. 4 7 モル、及びテトラ-*n*-ブトキシチタン (触媒) 0. 1 8 2 ミリモルを仕込み、還流下、1 6 0 °C で 2 時間保持した。次いで、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、6. 5 時間かけて 1 9 0 °C まで徐々に昇温し、その後、温度を 1 9 0 °C に保ったまま、3 0 0 mmHg で 0. 5 時間、更に 1 0 0 mmHg で 4 時間かけてメタノールとジメチルカーボネートの混合物を留出させた。引き続き、1. 3 ~ 0. 2 mmHg で 4 時間かけてポリエーテルジオールを留出させながら反応させて、液状ポリエーテルカーボネートジオールを得た。

## 【0 0 7 2】

得られた液状ポリエーテルカーボネートジオールは、実施例 1 と同様に触媒を不活性化させた。最終的に得られた液状ポリエーテルカーボネートジオール (F) の物性を表 2 に示す。

## 【0 0 7 3】

## 〔熱可塑性ポリウレタンの製造〕

実施例 1 と同様の反応器中で、液状ポリエーテルカーボネートジオール (F) 5 0 g (0. 0 2 5 4 モル) と 4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート 1 2. 7 g (0. 0 5 0 8 モル) をジメチルホルムアミド 1 4 8 g に 6 0 °C で完全に溶解させ、8 0 °C で 2 時間反応させた。次に、この溶液に 2 -エタノールアミン 3. 1 0 g (0. 0 5 0 8 モル) とジメチルホルムアミド 2 0 g を加え、室温で 5 0 分反応させて両末端に水酸基を有するプレポリマーを得た。

## 【0 0 7 4】

次に、実施例 3 と同様にして、4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート 7. 8 2 g (0. 0 3 1 3 モル; NCO/OH (モル比) = 0. 9 8) を該溶液に加えた。室温で 2 0 分放置した後、実施例 1 と同様に反応を行って、粘度上昇がほぼ見られなくなった 6 時間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は 4 0 °C において 5 4. 3 Pa · sec であった。そして、実施例 1 と同様にして熱可塑性ポリウレタンフィルムの物性を測定した。結果を表 3 に示す。



## 【0075】

## 実施例 6

## 〔熱可塑性ポリウレタンの製造〕

実施例 1 と同様の反応器中で、液状ポリエーテルカーボネートジオール (E) 50 g (0.0251 モル) と 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート 12.57 g (0.0503 モル) をジメチルホルムアミド 139 g に 60℃ で完全に溶解させ、80℃ で 2 時間反応させた。次に、この溶液に 2 - エタノールアミン 1.53 g (0.0251 モル) とジメチルホルムアミド 20 g を加え、室温で 2.1 時間反応させて両末端に水酸基を有するプレポリマーを得た。

## 【0076】

このプレポリマー溶液を室温で 20 分放置した後、実施例 1 と同様に反応を行って、粘度上昇がほぼ見られなくなった 10 時間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は 40℃ において 36.1 Pa・sec であった。そして、実施例 1 と同様にして熱可塑性ポリウレタンフィルムの物性を測定した。結果を表 3 に示す。

## 【0077】

## 実施例 7

## 〔熱可塑性ポリウレタンの製造〕

実施例 1 と同様の反応器中で、液状ポリエーテルカーボネートジオール (F) 50 g (0.0254 モル) と 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート 12.7 g (0.0508 モル) をジメチルホルムアミド 147 g に 60℃ で完全に溶解させ、80℃ で 2 時間反応させた。次に、この溶液に 2 - エタノールアミン 3.10 g (0.0508 モル) とジメチルホルムアミド 20 g を加え、室温で 1.45 時間反応させて両末端に水酸基を有するプレポリマーを得た。

## 【0078】

このプレポリマー溶液に 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート 12.7 g (0.0508 モル) を加え、室温で 55 分反応させて両末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを得た。次に、この溶液に 2 - エタノールアミン 1.55 g (0.0254 モル) とジメチルホルムアミド 20 g を加え、室温で 25 分反応させた。続いて、実施例 1 と同様に反応を行って、粘度上昇がほぼ見ら

れなくなった8時間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は40℃において48.0 Pa・secであった。そして、実施例1と同様にして熱可塑性ポリウレタンフィルムの物性を測定した。結果を表3に示す。

## 【0079】

## 実施例8

## 〔熱可塑性ポリウレタンの製造〕

実施例1と同様の反応器中で、液状ポリエーテルカーボネートジオール(A) 50g(0.0250モル)と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート12.49g(0.0500モル)をジメチルホルムアミド110gに60℃で完全に溶解させ、80℃で2時間反応させた。次に、この溶液にn-ブチルアミン0.18g(0.0025モル)とジメチルホルムアミド20gを加え、室温で1.4時間反応させた。次いで、1,2-プロピレンジアミン1.76g(0.0238モル)とジメチルホルムアミド20gを加え、3℃で5分反応させて両末端に水酸基とイソシアネート基をそれぞれ有するプレポリマーを得た。

## 【0080】

続いて、温度を室温に設定して、加熱・反応を開始した。反応の進行と共に溶液粘度が上昇するので、E型粘度計を用いて1時間毎に粘度を測定し、粘度上昇がほぼ見られなくなった4.5時間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は40℃において31.3 Pa・secであった。そして、実施例1と同様にして熱可塑性ポリウレタンフィルムの物性を測定した。結果を表3に示す。

## 【0081】

【表 1】

	ポリエーテルジオール					
	記号	構造単位	n, m	Mn	OH価 (mgKOH/g)	酸価 (mgKOH/g)
実施例1	I	(a)、(b)	(n) 1.575	188	598	0.033
実施例2	IV	(a)、(c)	(m) 1.756	220	510	0.158
実施例4	II	(a)、(b)	(n) 1.232	172	652	0.007
実施例5	III	(a)、(b)	(n) 2.328	220	510	0.036
比較例1	DEG	(b)	—	106	1058	
比較例2	TEG	(b)	—	150	748	

注)EO:エチレンオキシド、PO:プロピレンオキシド

構造単位: (a)  $-(CH_2)_6O-$ 、(b)  $-(CH_2)_2O-$ 、(c)  $-CH_2CH(CH_3)O-$

n: 構造単位(a) 1モルに対する構造単位(b)の平均モル数

m: 構造単位(a) 1モルに対する構造単位(c)の平均モル数

DEG:  $HO[(CH_2)_2O]_2H$

TEG:  $HO[(CH_2)_2O]_3H$

【0082】

【表 2】

	ポリ エーテル ジオール	ポリエーテルカーボネートジオール					
		記号	OH価 (mgKOH/g)	酸価 (mgKOH/g)	Mn	Tg (°C)	粘度 (Pa·sec)
実施例1	I	A	55.2	0.099	2034	-58.1	0.620
実施例2	IV	B	55.5	0.132	2021	-56.0	0.404
実施例4	II	E	56.4	0.062	1991	-60.1	0.906
実施例5	III	F	56.9	0.091	1971	-61.5	0.476
比較例1	DEG	C	49.7	0.020	2257	-33.0	2.250
比較例2	TEG	D	54.1	0.026	2073	-44.4	0.994

【0083】

【表 3】

PUの組成(*)			PUの物性									
PECD	MDI	鎖延長剤	T <sub>g</sub> (°C)	初期 弾性率 (MPa)	引張応力			引張 強さ (MPa)	破断 伸び (%)	永久 伸び (%)	ヒステリシス 損失率 (%)	
					100% 伸び (MPa)	200% 伸び (MPa)	300% 伸び (MPa)					
実施例1	A/1	3	BD/2	-25	9.5	3.7	5.5	8.1	35.4	587	14	57
実施例2	B/1	3	BD/2	-21	8.2	4.0	6.1	8.8	25.4	563	16	67
実施例3	A/1	3	EA/2	-30	7.0	5.1	9.4	15.0	53.8	500	5	56
実施例4	E/1	3	EA/2	-27	7.8	6.3	11.6	21.0	59.7	447	7.5	62
実施例5	F/1	3	EA/2	-30	5.5	4.8	8.5	12.7	47.7	542	9.2	55
実施例6	E/1	2	EA/1	-27	3.4	2.2	3.2	4.6	29.1	640	12	43
実施例7	F/1	4	EA/3	-28	19.5	8.7	14.1	23.6	59.5	484	15	70
実施例8	A/1	2	PD/1	-34	7.3	4.0	5.5	7.0	32.5	736	10	59
比較例1	C/1	3	BD/2	2	11.7	5.6	8.5	11.8	33.2	651	10	58
比較例2	D/1	3	BD/2	-10	9.0	4.3	6.6	9.4	30.4	706	8	53

(\*) 数字はモル比を表す。

PU:ポリウレタン、PECD:ポリエーテルカーボネートジオール

MDI: 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

BD: 1, 4-ブタンジオール、EA: 2-エタノールアミン、PD: 1, 2-プロピレンジアミン

【0084】

以上の実施例及び比較例に見られるように、本発明の熱可塑性ポリウレタンは

、従来のもので同等の柔軟性（弾性率）及び伸縮性（伸長性、変形回復性）を有する上に、ガラス転移温度が低く低温特性に優れている。

【 0 0 8 5 】

【発明の効果】

本発明により、従来技術が有する問題を解決できる熱可塑性ポリウレタン、即ち、低温特性に優れていると共に、柔軟性や伸縮性（伸長性、変形回復性）を満足できる熱可塑性ポリウレタンを提供することができる。本発明の熱可塑性ポリウレタンはこのような優れた特性を有すると共に、耐熱性、耐加水分解性、耐候性なども有していて、バランスのとれた特性を有することから、熱可塑性エラストマー、弾性繊維、人工皮革などとしての使用が可能になるものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、低温特性に優れていると共に、柔軟性や伸縮性（伸長性、変形回復性）も良好な熱可塑性ポリウレタンを提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の課題は、液状ポリエーテルカーボネートジオール、ジイソシアネート、及び鎖延長剤を反応させて得られる熱可塑性ポリウレタンであって、液状ポリエーテルカーボネートジオールが、特定のポリエーテルジオールとカーボネート化合物を反応させて得られる液状ポリエーテルカーボネートジオールであることを特徴とする熱可塑性ポリウレタンにより達成される。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-032349	
受付番号	50100178342	
書類名	特許願	
担当官	第六担当上席	0095
作成日	平成13年 2月 9日	

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 2月 8日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 0 2 0 6 ]

1. 変更年月日 2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由] 住所変更

住 所 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6  
氏 名 宇部興産株式会社